

(19) Japan Patent Office (JP)  
(12) Unexamined Japanese Patent Publication (A)  
(11) Unexamined Japanese Patent Publication No.S55-77104  
(43) Date of Publication of Application June 10, 1980  
(51) Int.Cl.<sup>3</sup> H 01 C 7/10  
(54) Method of Manufacturing Thick Film Varistor  
(21) Application Number: S53-150811  
(22) Date of Filing: December 5, 1978  
(72) Inventor: Futoshi Oda  
c/o Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.  
1006 Oaza-Kadoma, Kadoma-shi  
(72) Inventor: Noriyuki KASAGAWA  
c/o Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.  
1006 Oaza-Kadoma, Kadoma-shi  
(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.  
1006 Oaza-Kadoma, Kadoma-shi

[CLAIM]

A method of manufacturing a thick film varistor characterized by burning zinc oxide, tin oxide or powders which consist primarily of these, in an air atmosphere, adding solvent containing viscosity improver, to the powders formed by crushing the sintered body so that it is processed to a paste, applying the paste to a heat-resisting insulating substrate via an electrode, and further on the applied paste, applying another

paste prepared by mixing powders of one or more of bismuth oxide, cobalt oxide, and manganese oxide and solvent containing viscosity improver and burning.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 a cross-sectional view which shows one example of a thick film varistor obtained by a method of the invention, and Fig. 2 is a curved line view which shows a voltage - current characteristic of the same varistor.

- 1 ... heat-resisting insulating substrate,
- 2, 2' ... electrode, 3 ... varistor film,
- 4 ... high resistormaterial layer, 5 ... varistor powders

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—77104

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 C 7/10

識別記号

庁内整理番号  
6918—5E

⑬ 公開 昭和55年(1980)6月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 厚膜バリスタの製造方法

⑯ 発明者 笠川則行

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑰ 特 願 昭53—150811

⑱ 出 願 昭53(1978)12月5日

⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑲ 発 明 者 小田大

門真市大字門真1006番地

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

厚膜バリスタの製造方法

2、特許請求の範囲

酸化亜鉛、酸化錫またはこれらを主成分とする粉末を空気雰囲気中で焼成し、その焼結体を粉砕した粉末に増粘剤を含む溶剤を加えてペースト状とし、これを耐熱性絶縁基板上に電極を介して塗布し、その上に酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化マンガン等の1以上の粉末に増粘剤を含む溶剤を加えたペーストを塗布し、焼成してバリスタ膜を形成することを特徴とする厚膜バリスタの製造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、電気伝導度の良好な金属酸化物粉体を電気絶縁性基板上に形成した後、前記粉体層に高抵抗物質(金属酸化物)を浸透、拡散せしめてバリスタ膜を形成する厚膜バリスタの製造方法に関するものである。

従来から電気部品に用いられているバリスタと

2  
してSiC バリスタ、Si バリスタ、あるいは酸化物半導体を用いたバリスタ、および近年発明された酸化亜鉛バリスタ等がよく知られている。そして、これらはいずれも単体状の形状を有するものである。この内、SiC バリスタやそれよりも性能的に優れている酸化亜鉛バリスタは、粉末成形法によって製造される単体部品であるため、0.5 mm以下の薄いバリスタを作ることとは困難である。また、Si バリスタや酸化物半導体を用いたバリスタは、PN接合や半導体素子の表面障壁を利用したものであって、その立上がり電圧は0.8V付近または1.0V前後に収められており、使用上大きな制約がある。また近年、数10μm程度の膜厚を有する厚膜バリスタ、およびその製造方法が開示されている。それによれば、バリスタ粉とガラスフリットに増粘剤を含む溶剤を加えてペースト状にし、これを電気絶縁性基板の上に塗布してバリスタ膜を形成するものである。この方法によるバリスタの非直線指数αは10以下であって、各種適用分野では非直線指数の向上が望

まれている。

本発明の方法によれば、非直線指数 $\alpha$ が1.0以上の厚膜バリスタが得られ、その適用分野を拡大することが可能となる。

以下、本発明の方法を図面により説明する。

第1図において、1は電気絶縁性で耐熱性を有する基板、2と2'は電極、3はバリスタ膜で、酸化亜鉛、酸化錫またはそれらを主成分とする電気伝導性の良好な半導体粒子6（以下単にバリスタ粉と称す）と浸透、拡散せしめた高抵抗層4とから成る。また、第2図は本発明による厚膜バリスタの電圧-電流特性を示すものである。

本発明において使用されたバリスタ粉は次のようにして作った。すなわち、酸化亜鉛、酸化錫またはそれらに性能を向上せしめるに有効な添加物を加えてよく混合した粉末を100℃〜1400℃の温度で空気中で0.5〜5時間焼成し、得られた焼結体を微粉砕した。

このバリスタ粉末に増粘剤を含む溶剤を加えてペーストを作る。その方法は、組成物を配合し、

フーバーラ等の混練機でよく混合して均一に分散させ、所定の粘度のものを得る。

また本発明に用いられる高抵抗層材料は、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化マンガン組成物を配合、混合した後、増粘剤を含む溶剤を加えてフーバーラ等の混練機でよく混合し、均一に分散させて所定の粘度のものを得る。

溶剤および増粘剤はペーストを作るために必要なものであって、焼成中に飛散するものであればその種類に制限はないが、エチルセルロースをカルピトールアセテートに溶解したものを用いた。

次に厚膜バリスタの製造方法を第1図を用いて述べる。耐熱性絶縁基板1の表面に銀ペーストを塗布し、乾燥後約850℃の最高温度を有するトンネル炉中で空気雰囲気中で焼成して銀電極2を作る。次に、該電極2上にバリスタ粉ペーストを塗布し乾燥後、上記と同じ方法でバリスタ粉層6を形成した後、その上に高抵抗層材料ペーストを同様の方法で処理し、バリスタ粉の粒界に浸透、拡散せしめる。浸透拡散した高抵抗層が4である。



P. 12

次に前記銀ペーストを用いて、同じ方法によりバリスタ膜3上に電極2'を形成する。

以下、さらに具体的に実施例をあげて発明の内容を述べる。

酸化亜鉛粉末および酸化錫粉末を1360℃の空气中で1時間加熱し、得られた焼結体をスタンブミルを用いて粗粉砕し、つづいてボールミルで微粉砕して、平均粒子径6μの粉末とした。この固形分80重量部と増粘剤を含む溶剤20重量部を加えてフーバーラでよく混練してバリスタ粉ペーストとした。増粘剤は1.5重量部のエチルセルロースと8.5重量部のカルピトールアセテートよりなる。

一方、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化コバルト( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )、酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )をそれぞれの固形分または2以上の場合は等mol%の混合物固形分60重量部に対して増粘剤を含む溶剤40重量部を加えてフーバーラでよく混練し、高抵抗材ペーストとした。増粘剤の内容はバリスタ粉ペーストと同じである。



また電極材料は、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 5重量部を含む銀電極ペーストである。この銀ペーストをまずアルミナ基板上にシルクスクリーン印刷法によって塗布し乾燥後、最高温度850℃で10分間保持するトンネル炉を通し、空気雰囲気中で焼成した。つぎに、バリスタ粉ペーストを同じ方法で塗布、焼成し、更に高抵抗材ペーストを同様に塗布、焼成し、バリスタ粉層に浸透、拡散せしめた。このようにして得られたバリスタ膜の厚さは約35μであった。つづいて同じ銀ペーストを5mm<sup>2</sup>の電極面積に塗布し、同じ方法で焼成した。ここで、バリスタ粉層の形成には前記方法を2回繰り返す。高抵抗材ペースト塗布時のスクリーンのメッシュはバリスタ粉の時よりも細かいものを使用した。

このようにして得たバリスタの電気的特性、 $V_{10}$ (10mAにおけるバリスタ電圧)、 $\alpha(V_{10\text{mA}} - V_{1\text{mA}})$ の非直線指数)を表に示した。

が得られ、適用分野をも拡大するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法により得られた厚膜パリスタの一例を示す断面図、第2図は同パリスタの電圧-電流特性を示す曲線図である。

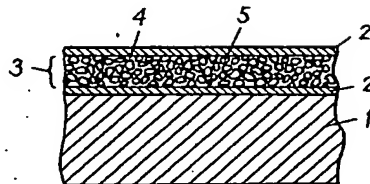
1 ……耐熱性絶縁基板、2、2' ……電極、  
3 ……パリスタ膜、4 ……高抵抗材層、5 ……パリスタ粉。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

試料 番号	パリスタ粉		高抵抗材料			特 性	
	ZnO	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	V <sub>10</sub>	$\alpha$
1	○		○			10.4	13.6
2	○			○		9.8	13.4
3	○				○	9.6	12.6
4	○		○	○		10.6	15.8
5	○			○	○	10.1	14.9
6	○		○		○	9.9	14.0
7	○		○	○	○	12.6	17.2
8		○	○			9.7	14.1
9		○		○		9.4	14.1
10		○			○	9.1	12.7
11		○	○	○		10.2	15.0
12		○		○	○	9.8	14.3
13		○	○		○	9.5	14.2
14		○	○	○	○	11.9	16.8

以上詳述したように、本発明による方法によれば非直線指数  $\alpha$  が10以上の高性能厚膜パリスタ

第 1 図



第 2 図

